

氏 名 上工地 義 徳

学位（専攻分野） 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第370号

学位授与の日付 平成11年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 放射光科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 X線ポラリメーターを用いたNi化合物の

K吸収端における光学活性と光学異方性の検出

論文審査委員 主 査 教 授 飯田 厚夫

教 授 松下 正

教 授 柳下 明

助 教 授 河田 洋

助 教 授 野村 昌治

教 授 雨宮 慶幸（東京大学）

## 1. 序論

生命現象をつかさどっている核酸やタンパク質はキラルな分子である。キラルな分子は、その構造から右回りの円偏光と左回りの円偏光の電磁波に対して異なった相互作用することが予想される。このような効果によって、キラルな分子は左右の円偏光に対する吸収率が異なるという円二色性や直線偏光を回転させるといった旋光性、一般的には光学活性を示す。可視光領域の光学活性の現象は 19 世紀初等には知られており、これまでに多くの研究がされてきた。

一方、X 線領域では、偏光実験に有効な光源や性能のよい偏光光学素子がなかったことから、偏光現象に関する研究は十分な実験はされていなかった。しかし、シンクロトロン放射光源の実用化や結晶作成技術の進歩によって、これらの研究は徐々に行われるようになった。

本研究では、二枚の透過型移相子を用いた球面収差補償移相子を開発し、これと X 線領域で波長可変な偏光測定が行える波長可変型 X 線ポラリメーターに組み合わせることによって、X 線領域における自然旋光性と自然楕円率、自然円二色性の測定に成功した。そして、あわせて、光学異方性から生じる直線複屈折と直線二色性を測定した。

## 2. 研究の背景と目的

X 線領域においても最近、放射光の直線偏光性を生かした直線偏光 XAFS が行われるようになってきた。すなわち、従来スカラー量として扱われていた吸収率（複素誘電率の虚部）がテンソル量として議論されるようになってきている。

我々の研究グループが開発してきた波長可変型 X 線ポラリメーターは、誘電率テンソルの実部（屈折率）と虚部（吸収率）を同時に測定することができる。これまでに、ファラデー効果、直線複屈折と直線二色性、直線三重複屈折と直線三色性を世界で初めて測定することに成功した。

しかし、X 線領域に関する光学活性の研究例は極めて少なく、自然旋光性と自然円二色性あるいは自然楕円率との間に成り立つクラマース・クロニッヒの関係式によって検証した報告はない。

そこで、本研究では X 線領域の光学活性の測定を目指した。まず、波長可変型 X 線ポラリメーターを用いて、X 線偏光解析によって自然旋光性と自然楕円率を同時測定した。次に、波長可変型 X 線ポラリメーターに球面収差補償移相子を加えて、円偏光スイッチングによる円偏光 XAFS によって自然円二色性の測定を行った。

自然光学活性は一般に自然光学異方性と比べて小さく、特に偏光変調法による円二色性の測定では測定器系の系統的誤差や試料のミスアライメントによって偽のスペクトルが得やすいことが知られている。そこで、偏光解析法と円偏光スイッチングによる円偏光 XAFS の二つの異なる方法で測定し、これらの値についてクラマース・クロニッヒの関係式によって検証することは重要である。そこで、測定結果をクラマース・クロニッヒの関係式を用いて検証した。

また、結晶の異方性から生じる光学異方性の測定を X 線偏光解析と直線偏光スイッチ

ングによる直線偏光 XAFS により行った。これらの値はそれ自身に物理的興味があるだけでなく、光学活性は光学異方性と比べて値が小さいことが予想されることから、光学活性の測定にとっても重要な意味を持つ。

### 3. 球面収差補償移相子

一般に円偏光や楕円偏光の X 線を生成するために、円偏光アンジュレーターや楕円偏光マルチポールウィグラーなどの挿入光源が利用されている。しかし、この場合後方に置かれた分光器結晶などの偏光特性のため試料に入射する偏光状態が崩れるという問題点がある。これに対して、平野、石川、菊田によって開発された透過型 X 線移相子を使い、偏光子により得た水平偏光を円偏光や楕円偏光に変換する方法では、移相子が試料の直前にあるためこの問題は生じない。ところが、移相子を一枚だけ用いる場合、放射光の角度発散に伴う球面収差やポインティングベクトルに起因するビーム位置の変動という問題が残る。共同研究者の沖津が提案した、二枚の移相子を用いる球面収差補償移相子では、お互いに補償しあうためこれらの問題は生じない。つまり、高い偏光度の円偏光や楕円偏光の生成ができ、左右の円偏光などの偏光スイッチングの際のビーム位置の変動を少なくすることができる。光学活性は光学異方性と比べて微量であることが予測されるため、本研究での測定には球面収差補償移相子を用いた。

偏光子によって生成された横偏光 X 線を球面収差補償移相子によって縦偏光を生成する場合、直線偏光度が厚さが同じ従来の透過型移相子と比べて、0.85 から 0.99 に向上することに成功した。ただし、この評価には波長分散による色収差は含まれていない。円偏光を生成する場合には移相子の勾配がより穏やかなところで用いるため、より偏光状態が均一であると推定できる。

### 4. 試料

光学活性と光異方性の測定には、硫酸ニッケル六水和物  $\alpha$  変態  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O を用いた。硫酸ニッケルの水溶液を 31.5 ~ 53.3 °C で晶出すると、青緑色結晶の  $\alpha$  変態（六水和物・正方晶系）が得られ、53.3 °C 以上で晶出すると緑色結晶の  $\beta$  変態（六水和物・斜方晶系）が得られる。 $\alpha$  変態の格子常数は、 $a=6.783$  Å,  $c=6.783$  Å であり、その空間群は、左右像の組である  $P4_12_12$  または  $P4_32_12$  のどちらかをとる。このことから、陽イオン、陰イオン自体はキラルではないが、結晶での配列がキラルとなり、近紫外から近赤外にかけて自然旋光性や自然円二色性を示すことが知られている。同様な性質を示す物質に水晶がある。

### 5. 光学活性

偏光解析法では円複屈折を偏光面の回転角として測定できるだけでなく、円二色性を楕円率として同時に測定することが可能である。ただし、偏光子・検光子のみからなるポラリメーターでは、楕円率は絶対値のみしか分からない。つまり楕円偏光が右回りなのか左回りなのかを知ることができない。そこで、ポラリメーターに移相子を導入し、入射 X 線にあらかじめ試料透過で予想される楕円率の変化より大きな値の楕円率を与えることによって、試料透過による楕円率の変化を符号を含めて測定した。X 線偏光解析で得られた

ニッケル K 吸収端 ( $E=8333\text{eV}$ ,  $\lambda=1.49\text{ \AA}$ ) 近傍自然旋光性と自然楕円率のスペクトルを図 1 と図 2 に示す。試料は厚さ約  $0.2\text{mm}$  の (001) 板で、測定方位は直線二色性と直線複屈折の影響がでない光軸方向 ( $c$  軸) について行った。また、球面収差補償移相子を用いて円偏光スイッチングによる円偏光 XAFS を行うことによって、同一試料の自然円二色性の測定に成功した。このスペクトルを図 3 に示す。これらのスペクトルに見られる吸収スペクトルの立ち上がりよりわずかに前に現れるピークは、 $1s$  から  $3d$  への電気四重極子遷移 ( $E2$ ) と考えられる。また、大きなピークは、 $1s$  から  $4p$  への電気双極子遷移 ( $E1$ ) と考えられる。

自然楕円率と自然円二色性は等価関係であることを、自然旋光性と自然楕円率あるいは自然円二色性との間には、クラマース・クロニツヒの関係が成り立つことを確認した。このことは、本研究結果に対する信頼性を保証すると考えられる。

試料を  $c$  軸に対して  $90$  度面内回転を行った方位についても行い、ほぼ同じスペクトルを得た。このことは、試料の  $90$  度面内回転によってスペクトルの符号が反転する光学異方性の場合と明らかに異なる。

また、 $c$  軸に対して反転させた方位についても測定を行った。その結果、同様にほぼ同じスペクトルを得た。このことは、磁場を反転するとスペクトルの符号が反転する磁気円二色性とファラデー効果の場合と明らかに異なる。すなわち、磁気光学効果では試料を介した定常磁場と電磁場との相互作用に起因するのに対して、自然光学活性では試料のキラルな構造を反映していると考えられる。

## 6. 光学異方性

(100) 板の光学異方性による偏光面の回転角 (主に直線二色性による) と楕円率 (主に直線複屈折による) を、偏光解析法によって測定した。光学活性の測定量と比べて約  $10$  倍程度大きく、スペクトルの振動構造も異なっていることが分かった。その振動構造は吸収端から  $150\text{eV}$  を越える程度まで及んでいる。偏光面の回転角と楕円率から求めた誘電率異方

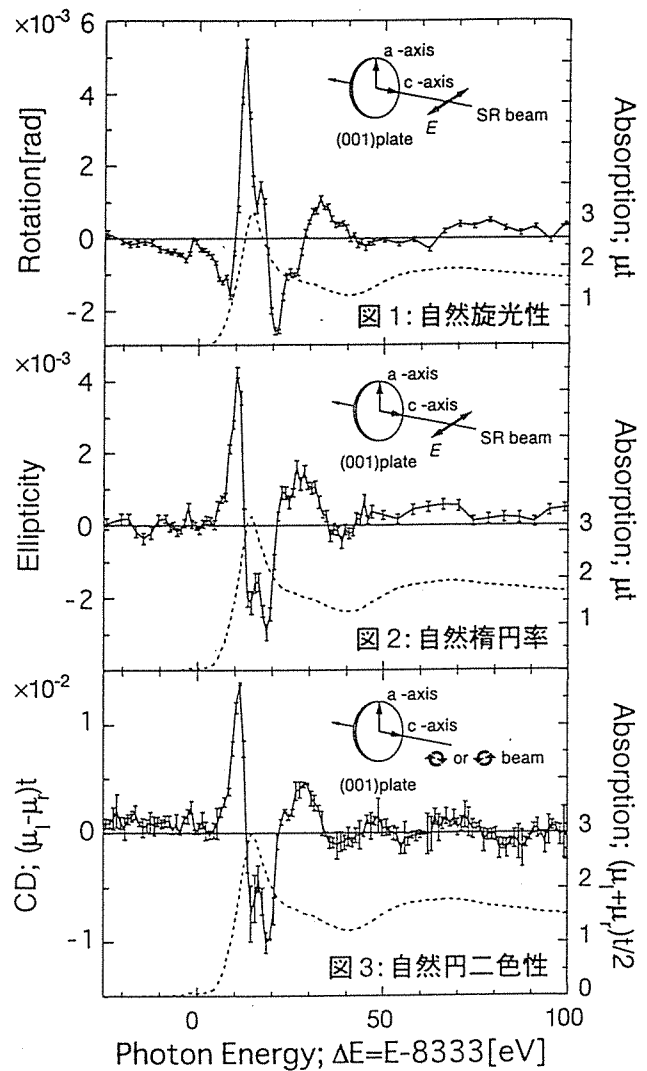


図 1 の符号は、下流から見て、電場ベクトルの振動面が反時計回りの方向を正にとった。図 2 については、下流から見て、電場ベクトルの振動面が反時計回りの楕円偏光を正にとった。図 3 については、電場ベクトルの振動面が反時計回りを左円偏光( $l$ )、時計回りを右円偏光( $r$ )とした。

性の実部と虚部との間にはクラマース・クロニツヒの関係式が成り立った。また、直線偏光スイッチングによって同一試料の直線二色性の測定を行った。試料方位は、 $c$  軸が偏光面に平行な方位と垂直な方位について行った。直線二色性のスペクトルは偏光解析法で得た偏光面の回転角に類似していた。試料の 90 度回転によってスペクトルの符号は反転した。

## 7. まとめ

偏光解析法によって、X 線領域における自然旋光性と自然楕円率の測定に世界で初めて成功した。また、円偏光スイッチングによって、X 線領域における自然円二色性を測定した。これらの測定で得た自然旋光性と自然楕円率、自然旋光性と自然円二色性のクラマース・クロニツヒの関係式が成り立った。このことは、今回行った実験方法と実験結果に対する信頼性を保証すると考えられる。さらに、X 線光学異方性を直線偏光スイッチングおよび偏光解析法を用いて測定した。両者はよい一致を示した。これらの研究を行うにあたって、二枚の透過型 X 線移相子を用いた球面収差補償移相子を開発し、円偏光スイッチングおよび直線偏光スイッチングを行った。

X 線領域の光学活性による自然旋光性は本研究が世界で初めての測定であり、自然円二色性も極めて最近、J.Goulon らと L.Alagna らによって行われたばかりである。これらの測定量には物性に関する新しい知見を含んでいる筈であり、その理論は現在、P.Carra, C.R.Natoli, 城らによって構築されつつある。

## 論文の審査結果の要旨

上エ地義徳君の博士論文の内容は、1) X線領域の光学活性の検出、2) X線領域の光学異方性の検出、3) 球面収差補償移相子の開発である。要約を以下に示す。

1) 移相子付き波長可変X線ポラリメーターを用いて、X線領域の電磁波に対してキラルな物質が示す自然旋光性と自然楕円率を、同時、かつ定量的に測定することに世界で初めて成功した。試料はキラルな物質である硫酸ニッケル六水和物の(001)板単結晶(正方晶)を用い、ニッケルK吸収端(8333eV)近傍での自然旋光性スペクトルと自然楕円率スペクトルの測定を行った。さらに、波長可変X線ポラリメーターに球面収差補償移相子を導入し、円偏光スイッチングによる円偏光XAFSを行うことによって、同一試料の自然円二色性の測定に成功した。上記の結果について自然楕円率と自然円二色性は等価関係であること、及び、自然旋光性と自然楕円率あるいは自然円二色性との間には、クラマース・クロニッヒの関係が定量的に成り立っていることを検証した。このことは、測定結果および測定方法に対する妥当性をも意味している。また、異なる試料方位についても測定し、ほぼ同じスペクトルを得ている。

2) 光学活性を測定した試料と同じ硫酸ニッケル六水和物の(100)板の光学異方性による直線複屈折と直線二色性を、偏光解析法によって測定した。さらに、直線偏光スイッチングによって直線二色性の測定を行った。光学異方性の測定量は光学活性の場合と比べて約10倍程度大きく、スペクトルの振動構造も異なっていることが分かった。その振動構造は吸収端から150eVを越える程度まで及んでいる。上記の結果について、直線複屈折と直線二色性との間はクラマース・クロニッヒの関係が定量的に成り立っていること、さらに、偏光解析法と直線偏光スイッチングによって得られた直線二色性は等価関係であることを確認し、1)と同様に測定結果および測定方法に対する信頼性を示した。

3) 上記の研究を行うにあたって、二枚の透過型X線移相子からなる球面収差補償移相子の共同開発を行った。これによって、放射光の角度発散に伴う球面収差やポインティングベクトルに起因するビーム位置の変動を補償することができ、より均質な偏光状態を得ることが可能となった。この装置を用いると、偏光スイッチング法による直線、円偏光あるいは楕円偏光を用いた偏光XAFSの測定が容易に行える。本研究では、この装置を用いて自然円二色性と直線二色性の測定に成功した。以上の研究を行う上で、上エ地君は精密な測定を行うための制御システムの開発、ニッケルK吸収端用の偏光子・検光子の制作と性能評価を行った。偏光スイッチング法によって得られた吸収スペクトルをEXAFS解析することによって、硫酸ニッケルの構造異方性が光学異方性のスペクトルに反映していることを示した。また、極めて最近発表され、現在も構築されつつあるX線領域の光学活性に関する理論に基づいて、光学活性のスペクトルに量子論的な考察を加えている。

上記のように上エ地君の研究は、数物科学研究科放射光科学専攻の博士学位論文としての内容に値し、専門的にも総合的にも極めて優秀な研究業績を上げていると判断した。